

УДК 666.61

*О.Ю. Федоренко, Л.О. Білостоцька, К.Б. Богданова, К.С. Полухіна, Л.В. Павлова***ПОВЕРХНЕВЕ ЗАБАРВЛЕННЯ РОЗЧИНАМИ СОЛЕЙ ЩІЛЬНОСПЕЧЕНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ****Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»**

Охарактеризовані закономірності поверхневого забарвлення клінкерних керамічних виробів при просочуванні їх розчинами солей металів Co, Mn і Cu. Показано, що інтенсивність забарвлення кераміки обумовлена переважно видом хромофору (катиона металу), а також складом і розчинністю солей, способом нанесення розчину та складом пічного середовища. Встановлено, що забарвлення поверхні клінкерної кераміки зумовлено формуванням при випалі виробів за температури 1070°C шпінелеподібних фаз CoFe_2O_3 , MnFe_2O_3 , CuFe_2O_3 . Показано, що кристалічні новоутворення сприяють ущільненню та зміцненню поверхневого шару, про що свідчить підвищення показників мікротвердості на 15–20%. Аналіз координат колірності темнозабарвлених зразків кераміки, визначених в системі $CIE-L^*a^*b^*$ показав, що колір сприймається як дійсно чорний якщо показник світлоти $L < 10\%$; якщо ж $L \geq 10\%$, то візуально розрізняються відтінки: чорно-коричневий, димчасто-чорний, чорно-оливковий. Для одержання клінкерних виробів насиченого димчасто-чорного кольору рекомендовано просочування поверхні висушених напівфабрикатів насиченими розчинами солей $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та здійснення випалу виробів в умовах відновлювального середовища.

Ключові слова: клінкерна цегла, поверхневе забарвлення, шпінелідні фази, зміцнення лицьової поверхні, відновлювальне середовище, координати колірності.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-139-147**Вступ**

Клінкерна керамічна цегла є одним з найбільш затребуваних високоестетичних та екологічно безпечних виробів для будівельної індустрії та вважається матеріалом «еліт»-класу, який асоціюється з надійністю, довговічністю та індивідуальністю. Клінкерна цегла широко використовується для оздоблення фасадів будівель, облаштування доріг, тротуарів і площ. Її використання дозволяє вирішити найсмівіші дизайнерські рішення за рахунок різноманітності кольорів, фактури поверхні і типорозмірів виробів. Значна конкуренція на ринку клінкерних керамічних матеріалів змушує виробників приділяти увагу поліпшенню фізико-механічних і естетико-споживчих властивостей продукції. Тому освоєння виробництва нових видів клінкерної продукції та розширення кольорової гами виробів є необхідною умовою конкурентоздатності продукції. Закономірності формування мікроструктури і фазового складу клінкерної

кераміки у взаємозв'язку з особливостями виробничого процесу розглянуті в роботі [1]. Для забарвлення керамічної цегли використовують такі прийоми:

– при об'ємному забарвленні до складу маси вводиться барвний компонент, що містить сполуки перехідних металів (переважно оксиди Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 тощо). Такий прийом вимагає ретельного усереднення технологічної суміші задля рівномірного забарвлення виробів. Колір і відтінок випаленої цегли залежить від складу забарвлюючого компонента та умов випалу (складу пічної атмосфери, температури та тривалості) [2–4];

– при поверхневому забарвленні кольору набувають лише зовнішні сторони виробу.

Існує кілька методів реалізації забарвлення керамічної цегли з поверхні. Один з них полягає у виготовленні двошарових виробів шляхом нанесення на поверхню бруса шару забарвленої маси завтовшки 3–6 мм [5]. Виготовлення дво-

шарової цегли є складним і трудомістким процесом, який вимагає застосування технологічного спеціального обладнання для приготування і нанесення на брус забарвлюючої маси, що містить оксиди мангану, хрому, кобальту, феруму або спеціальні керамічні пігменти. Головна проблема полягає в сумісності мас лицьового і основного шарів і забезпеченні їх міцного зчеплення при формуванні. Як наслідок, така цегла відрізняється порівняно низькою ударною міцністю та схильністю до відшаровування верхнього пласти за умов кліматичних навантажень.

Окремо розглядається також метод торкетування цегли, на лицьову поверхню якої наносять скляну або кварцову крихту. Втім цей спосіб забарвлення не знайшов широкого застосування у виробництві внаслідок недовговічності декоративного шару виробів при експлуатації [5].

Більшість методів поверхневого забарвлення передбачають просочення поверхні глиняного бруса або сухого напівфабрикату розчинами солей перехідних металів, нанесенням на поверхню випаленої цегли органо-силікатних плівок та полімерних фарб або ж впровадженням в поверхневий шар виробів барвних сполук в процесі випалу шляхом подачі їх в топку і протягування крізь садку пічними газами [6,7]. Нанесення органо-силікатних і полімерних фарб на готові вироби не забезпечує тривалого декоративного ефекту через недостатню світостійкість і часткову втрату кольору. Забарвлення виробів шляхом введення кольоротвірних сполук безпосередньо до печі є досить складним у реалізації, адже пов'язано з труднощами управління процесом кольороутворення та забрудненням навколишнього середовища та вимагає використання спеціально обладнаної періодичної печі [7–9].

Для поверхневого забарвлення напівфабрикатів розчинами солей також необхідним є включення до технологічної лінії пристроїв для просочення напівфабрикату. Втім цей метод вважається більш технологічним і ефективним, оскільки виробництво цегли може бути організовано без кардинальної перебудови технологічної лінії виробництва та не викликає збільшення тривалості технологічного циклу виробництва. Крім того цей прийом дозволяє підвищити міцність цегли, надати їй стійкості до дії волиги і хімічних речовин [7].

На підставі аналізу опублікованих джерел щодо застосування різних способів забарвлення та декорування керамічної цегли, можна зроби-

ти висновок, що розглянуті способи мають суттєві недоліки як з точки зору технологічності та ефективності тривалого ефекту, так і з боку економічної доцільності. Це обумовлює актуальність опрацювання технології поверхневого забарвлення керамічної цегли розчинами водорозчинних солей.

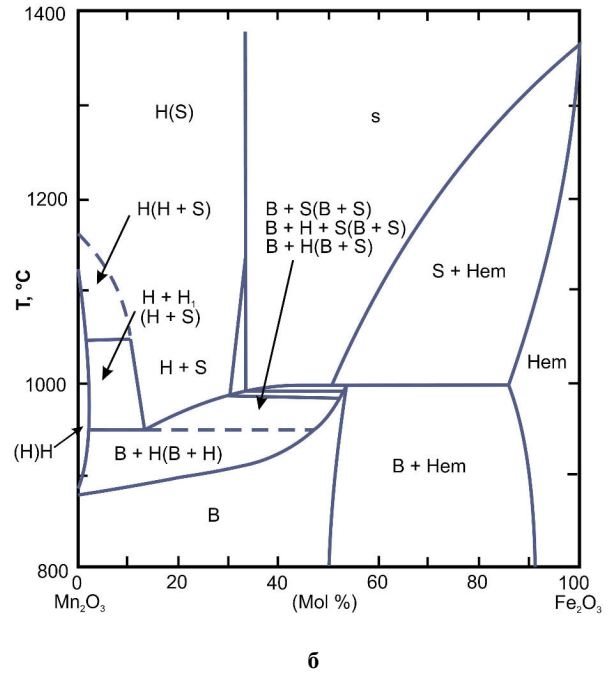
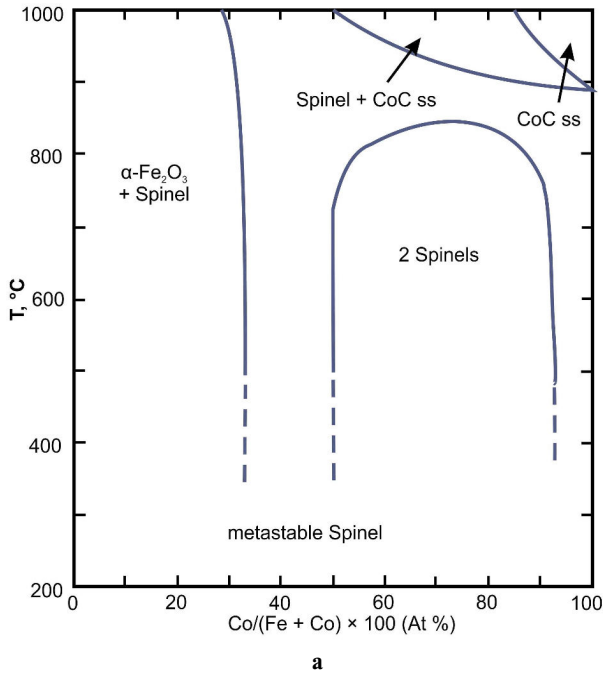
Метою даної роботи є встановлення закономірностей забарвлення керамічної клінкерної цегли шляхом просочування розчинами солей, що містять іони перехідних металів для одержання виробів чорного кольору.

Теоретична частина

В даному дослідженні для забарвлення поверхні керамічного клінкеру використовували водорозчинні хлориди, нітрати і сульфати перехідних металів (Co^{2+} , Mn^{2+} і Cu^{2+}), як водні, так і безводні. В якості керамічної основи розглядали червоновипальну легкоплавку глинисту сировину, що містить значну кількість Fe^{2+} , Fe^{3+} у формі оксидів (~5%). Така комбінація іонів дозволяє припустити можливість утворення під час випалу залізистих шпінелей (Co, Mn, Cu), як кольоротвірних сполук, здатних забезпечити одержання виробів чорного кольору.

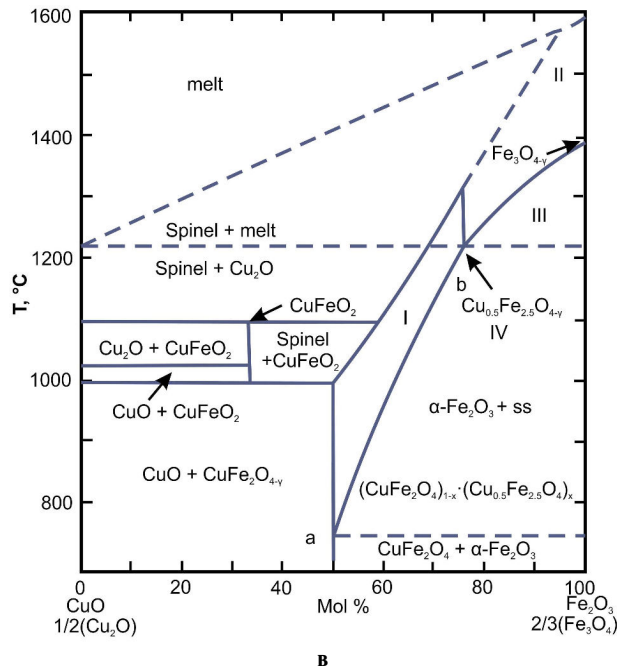
Як відомо, в бінарних системах солей перехідних металів і оксидів феруму утворюються шпінелідні сполуки типу ферошпінелей, які належать до класу складних оксидів із загальною формулою AB_2O_4 , де А – Co, Mn, Cu; В – Fe^{3+} , Fe^{2+} [10]. За даними авторів [11] ці сполуки являють собою систему твердих розчинів з широко розвиненим ізоморфізмом катіонів А і В. Залежно від вмісту переважаючого катіона В розрізняють алюмошпінелі, ферошпінелі, хромошпінелі, титаношпінелі тощо. Шпінелі кристалізуються в кубічній сингонії, утворюючи таким чином октаедричні кристали. Усі шпінелі відрізняються високою твердістю (6–8 за шкалою Мооса), термічною і хімічною стійкістю.

На рис. 1 наведені ділянки існування шпінелей в системах оксидів $\text{CoO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ згідно з результатами роботи [11]. Дані рис. 1,а свідчать, що в системі $\text{CoO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ утворюється безперервний ряд твердих розчинів $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ і CoO , що мають структуру шпінелі. Якщо вміст $\text{CoO} \leq 30\%$, за температури $>500^\circ\text{C}$ утворюється шпінель складу CoFe_2O_4 і гематит. Якщо ж вміст CoO складає 50% або більше, то за температури $800-860^\circ\text{C}$ формуються дві шпінельні фази, які взаєморозчиняються, утворюючи однорідне шпінельне поле. При цьому термічна стабільність шпінелі зростає зі збільшенням вмісту Fe_2O_3 .



$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гематит; Spinel+ CoO_{ss} – шпінель, збагачена кобальтом+твердий розчин $(\text{Co,Fe})\text{O}$; CoO_{ss} – твердий розчин на основі кобальту

H(S) – шпінель зі структурою гаусманіту; H_1 – шпінель схожа на гаусманіт з більш викривленими тетрагональними кристалами; S – шпінель; Hem – гематит; B – біксбіт ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ твердий розчин)



I, II – ділянки твердих розчинів зі структурою шпінелі; III – твердий розчин $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_x + (\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ гематит; IV – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x} \cdot (\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_x$ тверді розчини

Рис. 1. Діаграми стану ферошпінелей в системах: а – $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3$; б – FeO-MnO_3 ; в – $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ за даними [11]

В системі $\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ дисоціація Mn_2O_3 відбувається вже за температури 900°C , однак з підвищенням вмісту Fe_2O_3 підвищується до 1000°C . При зростанні температури понад 1000°C утворюється шпінельна фаза MnFe_2O_4 , стійка до температури 1600°C . За температури нижче 1000°C присутній переважно твердий розчин біксбііту і гаусманіту (рис. 1,б).

В системі $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ за температури вище 1000°C починається термічна дисоціація оксидів купруму і феруму. В системі існують три хімічні сполуки: CuFe_2O_4 , CuFeO_2 і $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ та виявлена область твердих розчинів зі структурою шпінелі (рис. 1,в).

Таким чином, теоретичні дослідження систем фазоутворюючих оксидів $\text{MeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{MeO}=\text{CuO}$, CoO , MnO) свідчать про те, що поверхневе забарвлення клінкерних керамічних виробів можливе за рахунок спрямованого синтезу ферошпінелей (CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4), а також шпінелеподібних твердих розчинів, які є продуктами взаємодії оксиду феруму, що міститься в глинистій сировині та катіонів солей вищевказаних металів. Вказані кольоротвірні сполуки утворюються за температур $1050-1100^\circ\text{C}$, що відповідає температурі випалу клінкерної цегли.

Методи досліджень

Фізико-механічні та експлуатаційні властивості зразків клінкерної кераміки (уявну щільність, водопоглинання, загальну лінійну усадку, міцність на стиск і згин, морозостійкість та зносостійкість) визначали за стандартними методиками згідно з діючими ДСТУ та міжнародними стандартами ISO.

Фазовий склад зразків досліджували із застосуванням дифрактометра ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням та нікелевим фільтром за стандартних умов його роботи.

Характеристики колірності поверхні зразків визначали на приладі *Chroma Meter CR-410* під кутом нагляду 2° при денному світлі (*Lichtart C*). Координати колірності надавали у системі CIE-L*a*b*, яка відображає універсальний кольоровий простір в декартових координатах і на сьогодні вважається світовим стандартом при оцінюванні забарвлення речовин та матеріалів [12].

В кольоровій системі CIE-L*a*b* значення світлоти відокремлено від значення хроматичної складової кольору (тон, відтінок). Згідно з цією системою координата L* позначає світлоту, яка обумовлює інтенсивність, яскравість та насиченість кольору. Координата a* позначає область кольорового спектра від червоного до зеленого (Red (+100)–Green (–150)), а координата b* – область кольорового спектра від синього до жовтого (Blue (–100)–Yellow (+150)).

Мікротвердість зразків визначали на приладі ПМТ-3 методом індентування алмазної піраміди з кутом при вершині 136° і наступного розрахунку значення мікротвердості за розмірами відбитків піраміди на поверхні зразка. Навантаження на індентор складало 200 г, час витримання при вдавлюванні 6 с. Похибка досліду при вимірюванні мікротвердості на ПМТ-3 складає $\pm 5\%$ [13].

Експериментальна частина

Дослідження здійснювали на зразках ТОВ «Керамейя», провідного вітчизняного виробника клінкерної цегли. Основною глинистою сировиною для виробництва керамічного клінкеру є полімінеральна червоновипальна глиниста сировина Верхньосирутського родовища, хімічний склад якої надано в табл. 1.

Для виготовлення клінкерних виробів готували сировинну суміш, до якої матеріали входили у співвідношенні суглинок:глина темно-бура:глина червоно-бура=0,8:1,0:1,0. Після перемішування сировинну суміш зволожували до 20%. Після вилежування керамічної маси впродовж 3 діб виготовляли зразки у вигляді кубів з довжиною сторони 50 мм. Отримані зразки, частину з яких висушували до залишкової вологості не більше 1%, використовували як основу при опрацюванні технології поверхневого забарвлення клінкерної кераміки розчинами солей.

Для оцінки забарвлюючої дії солей перехідних металів за температури 20°C готували насичені водні розчини сполук: CuCl_2 , MnSO_4 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, відомості щодо розчинності яких подано в табл. 2.

Нанесення розчинів шляхом просочування впродовж 60 с здійснювали як на висушені

Таблиця 1

Хімічний склад глинистої сировини Верхньосирутського родовища

Сировина	Вміст оксидів за хімічним аналізом, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Суглинок	69,7	10,6	3,65	0,87	5,4	0,71	0,9	1,97	6,2
Глина темно-бура	67,4	13,85	6,3	0,93	1,37	0,84	0,9	2,0	6,41
Глина червоно-бура	67,01	14,03	6,5	0,92	1,67	0,82	0,92	1,89	6,24

Таблиця 2

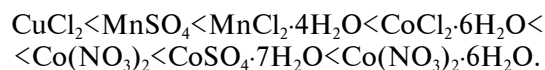
Розчинність дослідних солей у воді згідно з даними [14]

Найменування солі	Розчинність солі (г/100 г води) за температури								
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	48,5	51,3	54,3	58,2	61,2	–	65,5	–	69,2
MnSO ₄	38,6	–	40,4	–	–	–	–	–	–
Co(NO ₃) ₂	49,3	52,7	55,9	–	–	–	–	–	–
CoCl ₂ ·6H ₂ O	34,6	37,4	41,0	46,2	–	–	–	–	–
CuCl ₂	42,2	–	44,7	45,0	–	–	49,8	–	54,6
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	97,3	111,4	–	–	–	–	211,0	–	–
MnCl ₂ ·4H ₂ O	42,5	44,7	47,0	49,5	–	–	–	–	–
CoSO ₄ ·7H ₂ O	26,5	29,6	32,8	–	–	–	–	–	–

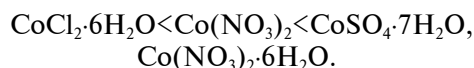
напівфабрикати, так і на сирець. Після просочування зразки висушували в сушильній шафі до залишкової вологості не більше 2% та піддавали випалу за температури 1070°C в умовах слабоокислювального та відновлювального пічного середовища. Одержані зразки клінкерних виробів відповідали вимогам ДСТУ Б В.2.7-245:2010 до клінкерної цегли та характеризувались наступними властивостями: уявна щільність $\rho_{\text{уяв}}=2000$ кг/м³; загальна лінійна усадка 9,8%; водопоглинання 4,0%; міцність на стиск 37,5 МПа; міцність на згин 5,7 МПа; зносостійкість 0,06 г/см²; морозостійкість понад 150 циклів.

Порівняльний аналіз зразків, для яких просочування розчинами солей відбувалось на різних етапах виготовлення, показав, що з точки зору інтенсивності забарвлення переважним є нанесення розчину на висушений напівфабрикат, оскільки такий спосіб збільшує товщину забарвленого шару до ~2,0–2,5 мм. При нанесенні розчину солі на сирець глибина забарвлення не перевищує 0,01 мм. Також слід зазначити, що при нанесенні розчину солей MnSO₄, CuCl₂, Co(NO₃)₂ на сирець відбувається інтенсивна реакція гідратації, в результаті якої поверхня набуває підвищеної шорсткості. Цей ефект можна використовувати для імітації старовинної кладки при реставрації історичних будівель.

Порівняльний аналіз забарвлюючої дії розчинів солей, обраних для досліджень, показав, що дія солі ніколу Ni(NO₃)₂·6H₂O в заданих умовах ведення процесу (вмісту в масі оксиду феруму, температури випалу виробів) майже не проявляється. Показники світлоти L* поверхні зразків, просочених розчином Ni(NO₃)₂·6H₂O, збільшуються у порівнянні з керамікою, на яку розчин не наносили. Візуальне порівняння кольору випалених зразків показало, що забарвлююча дія солей збільшується в ряду:



Відмічено, що при використанні солей з однаковим хромофором, але різними кислотними залишками колір отриманих матеріалів знаходиться в одній гамі. Натомість тип солі (нітрат, хлорид, сульфат тощо) впливає на її розчинність і обумовлює концентрацію іонів хромофору у розчині, впливаючи таким чином на інтенсивність забарвлення. Втім за нашими спостереженнями, колір матеріалу визначається переважно катіоном металу (хромофором). Вплив аніонів солей з одним і тим же хромофором проявляється меншою мірою. Так, для зразків, поверхня яких забарвлена солями кобальту, ступінь забарвлення змінюється в ряду:



Характеристики колірності випалених зразків клінкерної кераміки після просочування насиченими розчинами різних солей, визначені за системою CIE–L*a*b*, надано на рис. 2.

Як видно з наданих даних, зміна пічного середовища зі слабоокислювального на відновлювальне сприяє одержанню клінкерних виробів більш темного кольору. Так, для еталонних зразків, що не просочували розчинами солей, характеристики колірності після випалу змінились наступним чином: від L*=39,39%, a*=32,11, b*=15,86 (у слабоокислювальному середовищі) до L*=32,84%, a*=15,56, b*=9,53 (у відновлювальному середовищі). В даному випадку зміна цегляно-червоного кольору зразків на коричневий супроводжується суттєвим зменшенням показників характеристик колірності.

Аналіз відомостей [15] щодо координат колірності різних відтінків чорного кольору

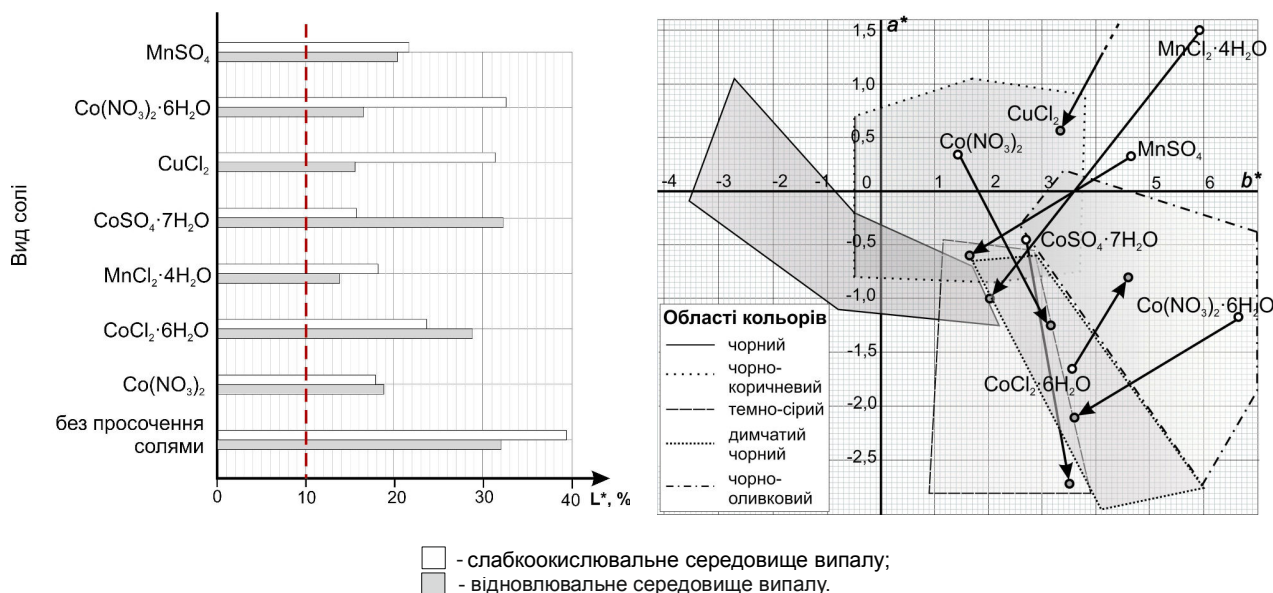


Рис. 2. Характеристики колірності зразків за системою CIE-L*a*b*: а – зміна показника світлоти; б – зміна координат колірності. Діаграма побудована з використанням даних [15]

свідчить про те, що найбільш коректним критерієм, що визначає забарвлення матеріалу у чорний колір, є показник світлоти L^* (рис. 2,а). При цьому колір візуально сприймається як дійсно чорний в разі, якщо $L^* < 10\%$. Втім, слід зазначити, що об'єкти чорного кольору можуть мати і більш високе значення світлоти L^* , але за умови, що обидві координати колірності (a^* і b^*) або принаймні одна з них має від'ємне значення. Зокрема для зразків кераміки з більш високими показниками світлоти ($L^* > 10\%$) можна розрізнити відтінки чорного кольору: чорно-коричневий, димчасто-чорний, темно-сірий, чорно-оливковий, які залежать від комбінації значень координат a^* і b^* (рис. 2,б). Як видно з наданих даних, показники світлоти поверхні усіх дослідних зразків дещо перевищують 10%, що вказує на відмінність їх кольору від дійсно чорного та наявність певного відтінку. Координата b^* для всіх зразків має додатне значення, що надає поверхні клінкерних виробів більш холодного відтінку. Так, для зразків, просочених розчинами солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, після випалу у слабкоокислювальній атмосфері координата a^* має додатне значення, тоді як їх випал у відновлювальній атмосфері призводить до зміни його значень на від'ємні. Для зразків, забарвлених розчином CuCl_2 , незалежно від складу атмосфери випалу координата a^* є додатною, відповідно збільшується червона складова кольору, що візуально надає клінкеру більш насиченого чорно-коричневого забарвлення. На-

томість для зразків, просочених кобальтвмісними кристалогідратами, значення координати a^* є від'ємними як після випалу у слабкоокислювальному, так і у відновлювальному пічному середовищі. Слід також відмітити, що вплив складу пічного середовища на характеристики колірності не є однозначним. Так, наприклад, забарвлююча дія CuCl_2 , а також мангановмісних солей проявляється при випалі виробів у відновлювальному середовищі, тоді як при використанні розчину $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ суттєво збільшуються значення світлоти поверхні виробів ($L^* = 29 \div 32\%$), що дозволяє розрізнити чорно-коричневий та чорно-оливковий відтінки кольору.

Найбільш низькі значення координат колірності ($L^* = 15 \div 18\%$; $a^* = -1,0 \div -2,2$; $b^* = 1,6 \div 3,2$) спостерігаються для зразків, випалених у відновлювальному середовищі, зокрема тих, для забарвлення поверхні яких використовували розчини солей $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Це дозволило одержати клінкерні керамічні матеріали димчасто-чорного кольору.

Визначення фазового складу зразків, одержаних з використанням солей з різними катіонами-хромофорами після відновлювального випалу за температури 1070°C здійснювали методом рентгенофазового аналізу. Рентгенограми зразків наведені на рис. 3.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що у фазовому складі еталонного зразка (рис. 3.1) ідентифіковані фази кварцу

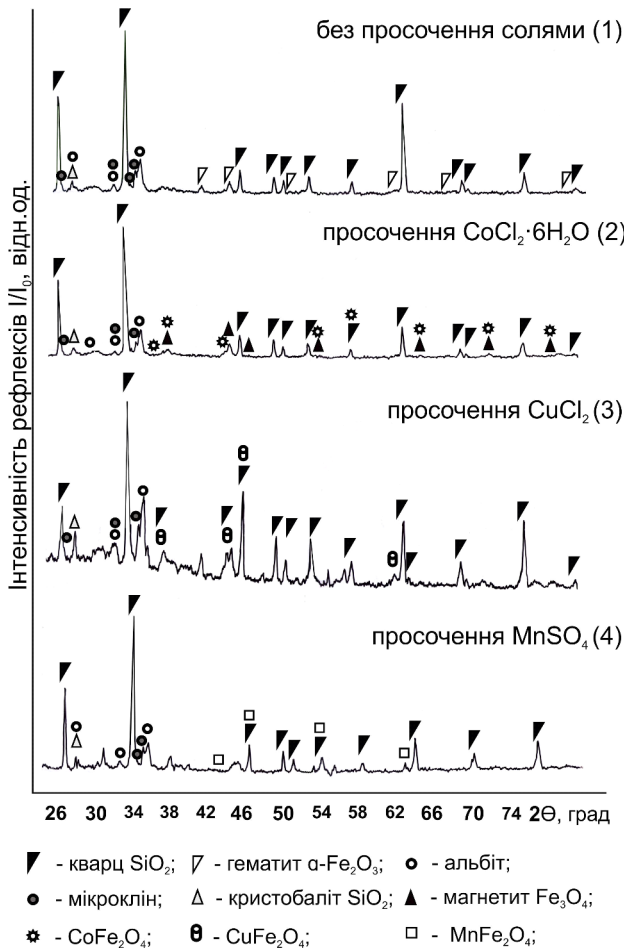


Рис. 3. Рентгенограми зразків керамічного клінкеру, випалених у відновлювальному середовищі

($d=0,4262; 0,3344; 0,1819$ нм), польових шпатів у вигляді мікрокліну ($d=0,4217; 0,3301; 0,3247$ нм) і альбіту ($d=0,3789; 0,3480; 0,3197$ нм), а також гематит ($d=0,2701; 0,2519; 0,1842$ нм), як основні кольоротвірні фази.

У зразках, просочених солями кобальту, мангану і купруму (рис. 3), разом з кварцом, мікрокліном і альбітом містяться сполуки шпінельного типу: CoFe_2O_4 ($d=0,2965; 0,2524; 0,1926$ нм); CuFe_2O_4 ($d=0,3003; 0,2521; 0,1627$ нм); MnFe_2O_4 ($d=0,3003; 0,2567; 0,1636$ нм), які утворені внаслідок високотемпературної взаємодії солей кобальту, купруму та мангану з оксидом феруму, що міститься у складі глинистої сировини. Саме ці сполуки із загальною формулою $\text{Me}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ є носіями забарвлення клінкеру різних відтінків чорного кольору. Координати колірності зразків, просочених розчинами солей $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , MnSO_4 та одержаних в умовах відновлювального випалу знаходяться в наступних межах: $L^*=14 \div 29\%$, $a^*=-0,8 \div -0,6$,

$b^*=1,6 \div 4,7$.

Вплив солей на міцність поверхневого шару зразків досліджували шляхом визначення мікротвердості на приладі ПМТ-3. Порівняльне оцінювання показників мікротвердості зразків показала, що поверхнє забарвлення клінкерної цегли, одержаної з використанням полімінеральної ферумвмісної глинистої сировини позитивно впливає на твердість поверхні виробів. Встановлено, що мікротвердість зразків збільшується на 15–20% (від 4000 МПа для еталонних зразків до 4500–4700 МПа для зразків, просочених вказаними солями). Механізм поверхневого забарвлення і одночасно зміцнення поверхні клінкерної кераміки полягає в утворенні у поверхневому шарі цегли ферошпінелей кобальта, мангану або купруму, які сприяють формуванню більш щільної структури декоративного поверхневого шару клінкерної цегли.

Висновки

Дослідження систем фазоутворюючих оксидів $\text{MeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{MeO}=\text{CuO}, \text{CoO}, \text{MnO}$) свідчать про можливість спрямованого синтезу ферошпінелей ($\text{CuFe}_2\text{O}_4, \text{CoFe}_2\text{O}_4, \text{MnFe}_2\text{O}_4$), а також шпінелеподібних твердих розчинів для отримання темнозабарвлених клінкерних виробів за температур 1050–1100°C при використанні полімінеральних глин, що містять не менше 5% Fe_2O_3 .

Встановлена доцільність поверхневого забарвлення клінкерної цегли на основі полімінеральної глинистої сировини з підвищеним вмістом Fe_2O_3 (5% і більше) шляхом просочування поверхневого шару розчинами солей перехідних металів. При використанні розчинів солей кобальту, мангану, купруму керамічний клінкер набуває чорного кольору, насиченість та відтінки якого залежать від виду хромофору та складу пічного середовища. Одночасно спостерігається зміцнення його поверхневого шару: показники мікротвердості підвищуються на 15–20%. Задля збільшення товщини забарвленого поверхневого шару просочування напівфабрикатів варто виконувати після сушіння. Встановлено, що одночасне забарвлення та зміцнення керамічних клінкерних виробів, випалених за температури 1070°C, забезпечується за рахунок утворення ферошпінелей із загальною формулою MeFe_2O_4 . Для одержання виробів димчато-чорного кольору рекомендовано використання насичених розчинів $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Відновлювальний випал забезпечує одержання виробів більш насиченого чорного кольору.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Хоменко Е.С., Пурдик А.В. Особенности формирования микроструктуры клинкерной керамики // Стекло и керамика. – 2017. – № 2. – С.15-19.
2. Огородник И.В., Оксамит Т.В. Использование ниобий–магниевого концентрата как пигмента для керамических глазурей широкой цветовой гаммы // Строительные материалы и изделия. – 2016. – № 2. – С.54-57.
3. Зубехин А.В., Яценко Н.Д., Веревкин К.А. Влияние окислительно-восстановительных условий обжига на фазовый состав железа и цвет керамического кирпича // Строительные материалы. – 2011. – № 8. – С.8-12.
4. Heilemann G. Reduktionsbrand für Vormauerziegel und Pflasterklinker // *Keramische Zeitschrift*. – 2003. – Vol.55. – No. 2. – P.100-103.
5. Trinks W. *Industrial furnaces*. – New Jersey: John Wiley & Sons Inc. Hoboken, 2003. – Vol.1. – 473 p.
6. Захарченко П.В., Варшавец П.Г. Сучасні методи захисту будівельних матеріалів від зовнішніх агресивних факторів // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. – 2012. – № 45. – С.7-12.
7. Петряков В.Г., Гильмутдинова Р.А. К вопросу об улучшении потребительских свойств керамического кирпича, модифицированного органоминеральной добавкой // Башкирский химический журнал. – 2009. – № 1. – С.78-81.
8. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks / Cultrone G., Sebastian E., Elert K., et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol.24. – P.547-564.
9. Abu Bakar B.H., Wan Ibrahim M.H., Megat Johari M.A. A review: durability of fired clay brick masonry wall due to salt attack // *International Journal of Integrated Engineering (Issue on Civil and Environmental Engineering)*. – 2009. – Vol.1. – No. 2. – P.111-127.
10. Белый Я.И., Зайчук А.В. Керамические пигменты для получения глазурей черного цвета // Стекло и керамика. – 2005. – № 9. – С.28-30.
11. Диаграммы состояния силикатных систем, Справочник / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, 1969. – Т.1. – 822 с.
12. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. – С.-Пб.: Издательский дом «Питер», 2008. – 224 с.
13. McCall J. *Interpretive techniques for microstructural analysis*. – New York–London: Springer Science & Business Media, 2012. – 202 p.
14. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – К.: Наукова думка, 1987. – 829 с.
15. Klein G.A. *Industrial color physics*. – New York–London: Springer Science & Business Media, 2010. – 509 p.

Надійшла до редакції 28.08.2018

SURFACE COLORING WITH SOLUTIONS OF SALTS OF DENSELY BAKED CERAMIC MATERIALS

O.Yu. Fedorenko, L.O. Bilostotska, K.B. Bohdanova, K.S. Polukhina, L.V. Pavlova

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

The article is devoted to the main features of surface painting of clinker ceramic products by their impregnation with solutions of Co, Mn and Cu metal salts. The intensity of the ceramics color is determined by the type of chromophore (metal cation), the composition and solubility of the salts, the method of solution application and the composition of the furnace environment. It is established that the coloring of clinker ceramic surface is associated with the formation of CoFe_2O_3 , MnFe_2O_3 , CuFe_2O_3 spinel phases in the course of the firing of products at 1070°C. An increase in the microhardness (by 15–20%) indicates that newly formed crystallines contribute to the consolidation and hardening of the surface layer. The analysis of chromaticity coordinates of dark-colored ceramic samples in the system CIE-L*a*b* showed that the color is perceived as really black if the brightness index $L < 10\%$. If Li10%, then the following tints are visually perceptible: black-brown, smoky-black and black-olive. In order to fabricate clinker products of saturated smoky-black color, it is recommended to impregnate the surfaces of dried semi-finished products with saturated solutions of salts $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ or $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and perform the firing of products under the conditions of a reducing environment.

Keywords: clinker bricks; surface staining; spinel phases; hardening; facial surface; reducing medium; color coordinates.

REFERENCES

1. Khomenko E.S., Purdik A.V. Particulars of microstructure formation in clinker ceramic. *Glass and Ceramics*, 2017, vol. 74, pp. 48-51.
2. Ogorodnik I.V., Oksamit T.V. Ispol'zovanie niobii–magnievogo kontsentrata kak pigmenta dlya keramicheskikh glazurei shirokoi tsvetovoi gammy [The use of niobium–magnesium concentrate as a pigment for ceramic glazes of a wide range of colors]. *Stroitelnyye Materialy i Izdeliya*, 2016, no. 2, pp. 54-57. (in Russian).
3. Zubekhin A.V., Yatsenko N.D., Verevkin K.A. Vliyaniye oksislitel'no-vosstanovitel'nykh usloviy obzhiga na fazovyy sostav zheleza i tsvet keramicheskogo kirpicha [Influence of redox oxidation conditions on the phase composition of iron and the color of ceramic bricks]. *Stroitelnyye Materialy*, 2011, no. 8, pp. 8-12. (in Russian).
4. Heilemann G. Reduktionsbrand für Vormauerziegel und Pflasterklinker. *Keramische Zeitschrift*, 2003, vol. 55, pp. 100-103. (in German).
5. Trinks W., Mawhinney M.H., Shannon R.A., Reed R.J., Garvey J.R., *Industrial furnaces*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2004. 473 p.
6. Zaharchenko P.V., Varshavets P.G. Suchasni metody zakhystu budivelnnykh materialiv vid zovnishnikh agresyvnnykh faktoriv [Modern methods of protection of building materials from external aggressive factors]. *Budivelni Materialy, Vyroby ta Sanitarna Tekhnika*, 2012, no. 45, pp. 7-12. (in Ukrainian).
7. Petryakov V.G., Gilmudinova R.A. K voprosu ob uluchshenii potrebitelskikh svoistv keramicheskogo kirpicha,

modifitsirovannogo organomineralnoi dobavkoi [On the issue of improving the consumer properties of ceramic bricks modified with an organomineral additive]. *Bashkirskiy Khimicheskii Zhurnal*, 2009, no. 1, pp. 78-81. (in Russian).

8. Cultrone G., Sebastian E., Elert K., Jose de la Torre M., Cazalla O., Rodriguez-Navarro C. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, pp. 547-564.

9. Abu Bakar B.H., Wan Ibrahim M.H., Megat Johari M.A. A review: durability of fired clay brick masonry wall due to salt attack. *International Journal of Integrated Engineering (Issue on Civil and Environmental Engineering)*, 2009, vol. 1, no. 2, pp. 111-127.

10. Belyi Ya.I., Zaichuk A.V. Ceramic pigments for producing black glazes. *Glass and Ceramics*, 2005, vol. 62, pp. 290-292.

11. Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N., *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem, spravochnik* [Diagrams of the state of silicate systems: a handbook]. Nauka, Leningrad, 1969. vol. 1, 822 p. (in Russian).

12. Domasev M.V., Gnatyuk S.P., *Tsvet, upravlenie tsvetom, tsvetovyye raschety i izmereniya* [Color, color management, color calculations and measurements]. Piter Publishers, Sankt-Petersburg, 2008. 224 p. (in Russian).

13. McCall J., *Interpretive techniques for microstructural analysis*. Springer Science & Business Media, New York-London, 2012. 202 p.

14. Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F., *Kratkii spravochnik po khimii* [Brief reference book on chemistry]. Naukova Dumka, Kyiv, 1987. 829 p. (in Russian).

15. Klein G.A., *Industrial color physics*. Springer Science & Business Media, New York-London, 2010. 509 p.